

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-209079

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 21/285  
C 2 3 C 16/44

識別記号  
3 0 1

F I  
H 0 1 L 21/285  
C  
3 0 1 T  
C 2 3 C 16/44  
J

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-10390  
(22) 出願日 平成9年(1997) 1月23日

(71) 出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号  
(72) 発明者 占部 耕児  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の電極形成においてチタン堆積速度を安定化させる。

【解決手段】 チタン膜を形成する工程の後、チタン膜を形成する反応室の内部に堆積されたチタンをハロゲンを含むガスにより除去する。基板上に形成されたチタン膜を同時に除去しても良い。これにより、反応室内に堆積したチタンがエッチングされることによる塩化チタンの発生を防止でき、安定したチタン膜形成速度が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学的気相成長法を用いて基板上にチタン膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法において、チタン膜を形成する工程の後、チタン膜を形成する反応室の内部に堆積されたチタンをハロゲンを含むガスにより除去する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 化学的気相成長法を用いて基板上にチタン膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法において、チタン膜を形成する工程の後、チタン膜を形成する反応室の内部に堆積されたチタンおよび基板上に形成されたチタン膜をハロゲンを含むガスにより除去する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 反応室の内部に堆積されたチタンおよび基板上に形成されたチタン膜をハロゲンを含むガスにより除去する工程の後、前記反応室で化学的気相成長法を用いて基板上に窒化チタン膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 反応室の内部に堆積されたチタンおよび基板上に形成されたチタン膜をハロゲンを含むガスにより除去する工程の後、前記反応室と異なる反応室で化学的気相成長法を用いて基板上に窒化チタン膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 チタンをハロゲンを含むガスにより除去する工程の後、前記反応室に残留するハロゲンガスを除去する工程を有することを特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記反応室に残留するハロゲンガスを、アルゴンと水素を用いた高周波放電により除去することを特徴とする請求項5に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記ハロゲンを含むガスが $\text{C l}_2$ 、 $\text{H C l}$ 、 $\text{H B r}$ または $\text{F}_2$ のいずれかを含むガスである請求項1乃至6いずれかに記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、化学的気相成長を用いたバリアメタル形成方法の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体素子の微細化及び高密度化は依然として精力的に進められている。現在では0.15 $\mu\text{m}$ 程度の寸法基準で設計されるメモリデバイスあるいはロジックデバイス等の超高集積半導体デバイスが開発試作されている。このような半導体デバイスの高集積化に伴いコンタクトホールはさらに縮小されることとなるが、その一方、コンタクトホールの深さは配線抵抗や容量の要請から小さくすることが困難である。このため、近年、コンタクトホールのアスペクト比は急激に増

大してきている。これに伴い、少なくともコンタクトホールの底面の部分には、通常、バリアメタル層が設けられる。このバリアメタル層は、金属配線を構成する金属および拡散層のシリコンの相互拡散を防止し、コンタクト抵抗の上昇を抑制する機能がある。

【0003】コンタクトホールにバリアメタルを形成する方法として、最近、化学的気相成長法が注目されている。以下、その従来法の一例について図1を用いて説明する。まず図1(A)に示すように、シリコン基板1上に厚さ200nmの素子分離酸化膜2を形成してシリコン基板1に所定の不純物を導入し拡散層3を形成する。つづいて、厚さ1500nmの絶縁膜4を形成し拡散層3上に接続孔5を開口する。次に図3に示すような化学的気相成長装置を用いてチタンシリサイド膜7を形成する。すなわち、図1(B)に示すように、反応室Aにおいて四塩化チタン、水素、アルゴンを原料ガスとした化学的気相成長法を用いて絶縁膜4上に厚さ10nmのチタン膜6及び拡散層3上に厚さ20nmのチタンシリサイド膜7を形成する。さらに図1(C)に示すように、反応室Bにおいて絶縁膜1上のチタン膜6をアンモニアにより窒化し窒化チタン膜8形成し、図1(D)に示すように四塩化チタン、アンモニア、窒素を原料ガスとした化学的気相成長法を用いて窒化チタン膜8とチタンシリサイド膜7上に厚さ500nmの窒化チタン膜9を形成する。以上のようにしてコンタクトホールにバリアメタル層が形成される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の半導体装置の製造方法は、以下に示す欠点がある。すなわち、反応室Aにおいてチタン膜を形成し反応室Bにおいてチタンの窒化と窒化チタン成膜を行っており、反応室A内でチタン膜を形成する際に、半導体基板以外の部分、すなわち、基板ホルダー、上部電極(図4)および反応室の内壁にもチタンが堆積される。このチタンは原料ガスである四塩化チタンガスによりエッチングされるため、 $\text{TiCl}_x$ が発生し、基板上には過剰な塩化チタンが供給されることとなる。このため、塩化チタン分圧が処理枚数により変動し、所望の分圧が得られず、半導体基板上のチタン膜形成速度が変動してしまう。したがって、上記の方法では安定したコンタクト電極の電気特性を得ることが困難であった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体装置の製造方法は、化学的気相成長法を用いて基板上にチタン膜を形成する工程を有する半導体装置の製造方法において、チタン膜を形成する工程の後、チタン膜を形成する反応室の内部に堆積されたチタンをハロゲンを含むガスにより除去する工程を有することを特徴とする。チタンを除去する工程では、反応室の内部に堆積されたチタンおよび基板上に形成されたチタン膜の両方を同時に除去

しても良い。本発明によれば、反応室内に堆積されたチタンがハロゲンを含むガスにより除去されるため、反応室内に堆積したチタンがエッチングされることによる塩化チタンの発生が起らない。したがって、所望の四塩化チタン分圧を得ることができ、安定したチタン膜形成速度が得られるため、コンタクト電極の電気特性の安定化を図ることができる。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明においては、反応室の内部に堆積されたチタンや基板上に形成されたチタンをハロゲンを含むガスにより除去する。ここで、反応室の内部とは、基板ホルダー、上部電極や反応室の内壁を指す

(図4)。ハロゲンを含むガスとしては、例えば、塩素、塩素化合物、フッ素、フッ素化合物、臭素、臭素化合物、ヨウ素、ヨウ素化合物等のガスを用いることができるが、特に $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ または $\text{F}_2$ のいずれかを含むガスが好ましい。なお、ハロゲンを含むガスによりチタン膜を除去するときの処理時間等の条件は特に限定されないが、反応室の内部に堆積されたチタンが実用上問題を起ささない程度にまで除去されるような条件とする。

【0007】チタン膜をハロゲンを含むガスにより除去する工程の後、ひきつづいて窒化チタン膜を形成する工程を行うことができる。ここで、窒化チタン膜の形成は、チタン膜の形成を行った反応室と同一の反応室であっても異なる反応室であっても良い。従来法においては、反応室内に堆積されたチタンが窒化チタン膜形成時に原料ガスである四塩化チタン等によりエッチングされ、 $\text{TiCl}_x$ 等が発生し、これが基板上の $\text{Ti}$ 膜の膜剥がれを引き起こすことから、反応室を換える必要があった。これに対し、本発明では反応室内に堆積されたチタンをハロゲンを含むガスにより除去するため $\text{TiCl}_x$ 等が発生せず、同一の反応室とすることができるのである。

【0008】チタン膜の形成と窒化チタン膜の形成を同一の反応室で行う場合は、基板への過剰な塩化チタン供給はさらに抑制される。すなわち、ハロゲンを含むガスにより反応室内部のチタンを除去した後、完全に除去されずに反応室内部にチタンが残存した場合であっても、この残存チタンは窒化され、四塩化チタンガスによるチタンエッチングを防止できるからである。したがってチタン膜形成速度をさらに安定化することができる。

【0009】チタンをハロゲンを含むガスにより除去する工程の後、前記反応室に残留するハロゲンガスを除去する工程を含めても良い。ハロゲンガスの除去は、例えば、アルゴンと水素を用いた高周波放電により達成できる。また、ジボラン、ホスフィン、アルシン等を用いることもできる。

#### 【0010】

#### 【実施例】

(実施例1) 次に本発明の第1の実施例について図1を参照して説明する。まず図1(A)に示すように、シリコン基板1上に厚さ200nmの素子分離酸化膜2を形成してシリコン基板1に所定の不純物を導入し拡散層3を形成した。続いて、厚さ1500nmの絶縁膜1を形成し拡散層3上に接続孔5を開口した。次に化学的気相成長法によりチタンシリサイド膜7を形成した。ここで、図3に化学的気相成長装置の概略を示し、図4に反応室の概略を示す。半導体基板を搭載する基板ホルダーは、石英、窒化珪素、窒化アルミあるいは窒化チタン等のハロゲンによってエッチングされにくい材料で保護されている。図1(B)に示すように、反応室Aにおいて化学的気相成長法により、四塩化チタン2sccm、水素1000sccm、アルゴン500sccmの混合ガスを原料ガスとして、基板温度500℃、圧力5torr、高周波放電出力500kWの条件の下で絶縁膜4上に厚さ10nmチタン膜6及び拡散層3上に厚さ20nmのチタンシリサイド膜7を形成した。次に反応室Aから基板を取り出した後、反応室Aの基板ホルダーや上部電極(図4)、反応室の内壁等に堆積されたチタン膜6を除去した。エッチングは塩素ガスをを用い、塩素100sccm、基板温度500℃、圧力1torrの条件とした。このエッチング処理の後、アルゴンと水素を用いた高周波放電を用いてアルゴン500sccm、水素1000sccm、基板温度500℃、圧力1torr、高周波放電出力500kWの条件で半導体基板上と反応室内の残留塩素を除去した。後処理としてアンモニアプラズマ処理を行っても良い。次に図1(C)に示すように、反応室Bにおいてアンモニア100sccm、基板温度600℃、圧力20torr、高周波放電出力500kWの条件下で絶縁膜4上にチタン膜6上に窒化処理を施し窒化チタン膜8を形成した。つづいて図1(D)に示すように、反応室Bにおいて化学的気相成長法を用いて四塩化チタン40sccm、アンモニア100sccm、窒素3000sccmの混合ガスを原料ガスとして基板温度600℃、圧力20torrの条件の下で化学的気相成長法を用いて窒化チタン膜8上に厚さ50nmの窒化チタン膜9を形成した。本実施例で示した半導体装置の製造方法によれば、チタン膜形成用反応室において、堆積されたチタンが塩素ガスにより除去される。したがって、反応室内に堆積したチタンがエッチングされることによって発生する基板への塩化チタンの供給が起らないため、所望の四塩化チタン分圧を得ることができ、安定したチタン膜形成速度が得られた。これによりコンタクト電極の電気特性の安定化を図ることができた。

【0011】(実施例2) 次に本発明の第2の実施例について図2を参照して説明する。まず、実施例1と同様にして、シリコン基板1上に素子分離酸化膜2、拡散層3を形成し、接続孔5を開口した後、チタンシリサイド膜7を形成した。つづいて、塩素100sccm、基板温度500℃、圧力1torrの条件で、絶縁膜4上のチタン膜

6を除去した。ここで、反応室Aの半導体基板以外の部分に堆積されたチタン膜も同時に除去される。実施例1では、基板を取り出した後に反応室内のチタン除去を行ったが、本実施例では、基板と反応室内のチタンを同時に除去した。なお、基板上に形成されたチタンシリサイド膜7は塩素ガスによるエッチングをほとんど受けない。このエッチング処理の後、アルゴンと水素を用いた高周波放電を用いてアルゴン500sccm、水素1000sccm、基板温度500℃、圧力1torr、高周波放電出力500kWの条件で半導体基板上と反応室内の残留塩素を除去した。後処理としてアンモニアプラズマ処理を行っても良い。次に図2(D)に示すように、反応室Bにおいて化学的気相成長法を用い、絶縁膜4とチタンシリサイド膜6上に厚さ50nmの窒化チタン膜8を形成した。成膜条件は四塩化チタン40sccm、アンモニア100sccm、窒素3000sccmの混合ガスを原料ガスとし、基板温度600℃、圧力20torrとした。本実施例で示した半導体装置の製造方法によれば、チタン膜形成用反応室において、堆積されたチタンが塩素ガスにより除去される。したがって、反応室内に堆積したチタンがエッチングされることによって発生する基板への塩化チタンの供給が起らないため、所望の四塩化チタン分圧を得ることができ、安定したチタン膜形成速度が得られた。このためコンタクト電極の電気特性の安定化を図ることができた。

【0012】(実施例3)次に本発明の第3の実施例について図2を参照して説明する。まず、実施例2と同様に、図2(C)までの工程を行った。すなわち、シリコン基板1上に素子分離酸化膜2、拡散層3を形成し、接続孔5を設け、チタンシリサイド膜7を形成した後、チタン膜6を塩素ガスにより除去するとともに反応室内のチタンを同時に除去した。つづいて、以上の反応を行った反応室A内で化学的気相成長法により、絶縁膜4とチタンシリサイド膜6上に厚さ50nmの窒化チタン膜8を形成した(図2(D))。実施例2では基板を反応室Bに移した後、上記工程を行ったが、本実施例では同一の反応室とした。成膜条件は実施例2と同様とした。すなわち、四塩化チタン40sccm、アンモニア100sccm、窒素3000sccmの混合ガスを原料ガスとし、基板温度600℃、圧力20torrとした。本実施例で示した半導体装置の製造方法によれば、チタン膜の形成と窒化チタン膜の形成が同一の反応室で行われるため、ハロゲンを含むガスにより除去後の残留チタンが窒化され、四塩化チタンガスのチタンエッチングによる基板への過剰な塩化チタン供給がさらに抑制された。これによ

りチタン膜形成速度をさらに安定化することができた。

【0013】

【発明の効果】本発明の半導体装置の製造方法によれば、反応室内に堆積されたチタンがハロゲンを含むガスにより除去されるため、安定したチタン膜形成速度が得られる。反応室内に堆積したチタンがエッチングされることによって発生する基板への塩化チタンの供給が起らないからである。したがって、所望の四塩化チタン分圧を得ることができ、安定したチタン膜形成速度が得られるため、コンタクト電極の電気特性の安定化を図ることができる。

【0014】さらに、上記の手段をとることにより、その後の窒化チタン膜の形成工程を同一の反応室で行うことが可能となる。すなわち、従来法においては、反応室内に堆積されたチタンが窒化チタン膜形成時に四塩化チタン等の原料ガスによりエッチングされ、TiCl<sub>4</sub>が発生し、これが基板上のTi膜の膜剥がれを引き起こすことから、反応室を換える必要があった。これに対し、本発明では反応室内に堆積されたチタンをハロゲンを含むガスにより除去するため、同一の反応室としても上記問題が生じない。これにより、反応室が一つで済むという利点も生まれる。

【0015】さらに、チタン膜の形成と窒化チタン膜の形成を同一の反応室で行うことにより、ハロゲンを含むガスにより除去後の残留チタンが窒化されるため、四塩化チタンガスのチタンエッチングによる基板への過剰な塩化チタン供給はさらに抑制される。したがってチタン膜形成速度をさらに安定化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】半導体装置の製造方法の模式的工程断面図である。

【図2】半導体装置の製造方法の模式的工程断面図である。

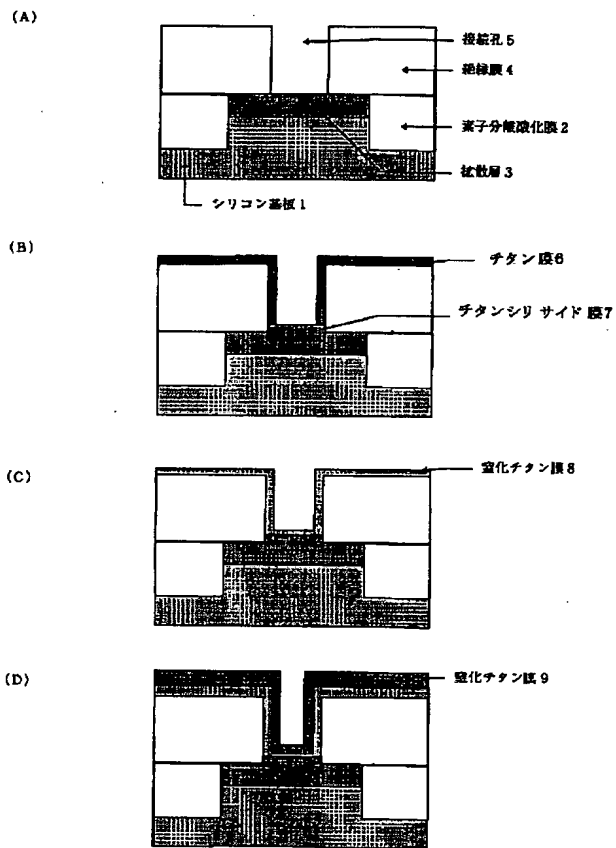
【図3】化学気相成長装置の概略図である。

【図4】化学気相成長装置の反応室の概略図である。

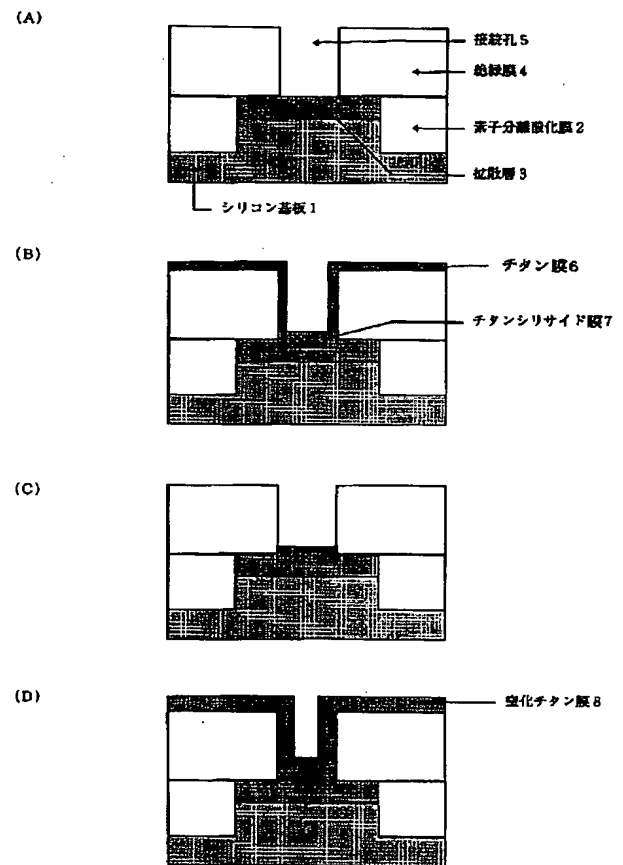
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 素子分離酸化膜
- 3 拡散層
- 4 絶縁膜
- 5 接続孔
- 6 チタン膜
- 7 チタンシリサイド膜
- 8 窒化チタン膜
- 9 窒化チタン膜

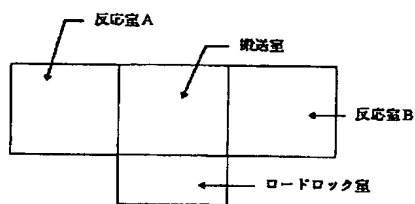
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

